

UNIwersytet w Białymstoku
Wydział Biologiczno-Chemiczny

Instytut Chemii

r. ak. 2016/2017

INSTRUKCJE DO ĆWICZEŃ
Z CHEMII FIZYCZNEJ II

III CHEMIA

ĆWICZENIE 1

ADSORPCJA KWASU ETANOWEGO NA WĘGLU AKTYWNYM

WYMAGANIA

- zjawiska zachodzące na granicy faz ciecz-gaz, ciecz-ciało stałe, gaz-ciało stałe
- adsorpcja fizyczna i chemiczna
- czynniki wpływające na szybkość adsorpcji
- założenia teorii adsorpcji (Langmuir, Polanyi)
- adsorpcja z roztworu: Langmuira, Freundlicha
- praktyczne wykorzystanie zjawiska adsorpcji; nadmiar powierzchniowy
- rodzaje adsorbentów i ich struktura
- węgiel aktywny – otrzymywanie, zastosowanie, powierzchnia właściwa
- sprawdzenie stosowności równania Freundlicha i Langmuira do opisu adsorpcji z roztworu na cieple stałym, obliczanie wartości stałych występujących w tych równaniach.

LITERATURA

1. Ościk J., Adsorpcja, PWN, Warszawa 1979.
2. Praca zbiorowa, Chemia fizyczna, PWN, Warszawa 1980.
3. Sobczyk L., Kiszka A., Chemia fizyczna dla przyrodników, PWN, Warszawa 1981.
4. Drapała T., Chemia fizyczna z zadaniami, PWN, Warszawa 1982.
5. Chemia fizyczna. Podręcznik dla studentów farmacji i analityki medycznej. PZWL, W-wa 2007.

CZĘŚĆ TEORETYCZNA

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie izotermy adsorpcji kwasu octowego na węglu aktywnym oraz wyznaczenie powierzchni właściwej adsorbenta.

Adsorpcja może zachodzić zarówno na powierzchni cieczy, jak i na powierzchni ciała stałego i chociaż jej mechanizmy w obydwu przypadkach są różne, to jednak w każdym prowadzi ona do zagęszczenia substancji na danej powierzchni. Znaczenie praktyczne ma adsorpcja gazu lub cieczy na powierzchni ciała stałego. Adsorpcja na powierzchni cieczy pozwala lepiej zrozumieć przyczyny powstawania emulsji lub zmianę napięcia powierzchniowego cieczy przez substancje powierzchniowo czynne.

Adsorpcja jest to zjawisko gromadzenia się substancji (gazu, pary, składnika roztworu) na powierzchni ciała stałego. W praktyce często zachodzi ona jednocześnie z absorpcją, która polega na pochłanianiu danej substancji przez całą objętość ciała stałego. Oba zjawiska nazywa się sorpcją. Substancja adsorbująca nosi nazwę adsorbentu, zaś adsorbowana - adsorbatu.

W zależności od rodzaju sił powodujących proces rozróżnia się adsorpcję fizyczną i chemisorpcję.

Adsorpcja fizyczna zachodzi wskutek działania przyciągania międzycząsteczkowego (sił Van der Waalsa). Cząsteczki na powierzchni ciała stałego mają tylko częściowo wysyczone siły przyciągania międzycząsteczkowego. W rezultacie ciało stałe może gromadzić na swojej powierzchni cząsteczki adsorbentu. Oczywiście im większa powierzchnia, tym adsorbuje się na niej większa ilość substancji. Różnego rodzaju pęknięcia, pory, kanaliki itp. zwiększają znacznie powierzchnię adsorbentu. W adsorpcji nie uczestniczy jednak cała powierzchnia adsorbentu, lecz tylko pewne jej obszary, zwane centrami aktywnymi, w których działające siły są szczególnie duże.

Centrami są różnego rodzaju zagłębienia, kanaliki itd, w których stosunkowo słabe siły międzycząsteczkowe nakładają się na siebie.

Struktura kanalikowa (np. w węglu aktywnym) sprzyja nie tylko rozwinięciu powierzchni, lecz także znacznemu wzrostowi powierzchniowej gęstości centrów aktywnych. Dla orientacji można dodać, że powierzchnia rzeczywista 1g węgla aktywnego wynosi 500m². Innymi silnymi adsorbentami są ziemia okrzemkowa i żel krzemionkowy.

Jeżeli siły wiążące adsorbat na powierzchni adsorbentu mają naturę wiązania chemicznego (tzn. są realizowane z udziałem elektronów), mamy do czynienia z adsorpcją chemiczną (chemisorpcją). Centrami aktywnymi są różne wypukłości, krawędzie, naroża itd., gdzie znajdują się atomy, cząsteczki lub jony nie mają w pełni wysyczonych wiązań. Chemisorpcja nie jest jednak reakcją chemiczną. Zaadsorbowana cząsteczka w zasadzie zachowuje swoją tożsamość. Ulega jedynie pewnym naprężeniom, co osłabia w niej wiązania i zwiększa jej reaktywność (obniża barierę energetyczną reakcji). Może to mieć związek z katalitycznym działaniem niektórych ciał stałych.

Adsorpcja z roztworu na powierzchni ciała stałego jest procesem bardziej złożonym od adsorpcji gazów. Wielkość adsorpcji zależy w tym przypadku nie tylko od oddziaływań pomiędzy adsorbentem a każdym ze składników roztworu, ale także od wzajemnych oddziaływań między cząsteczkami składników roztworu. Substancja rozpuszczona tym silniej się adsorbuje, im gorzej rozpuszcza się w danym rozpuszczalniku. O ilości zaadsorbowanego rozpuszczalnika decyduje jego zdolność zwilżania adsorbentu, np. woda źle zwilża węgiel aktywny i dlatego z roztworu wodnego adsorbuje się głównie substancja rozpuszczona.

Przy zmianie stężenia zachodzi wypieranie cząsteczek jednego składnika z warstwy adsorpcyjnej przez cząsteczki drugiego składnika. Teoria adsorpcji na tej granicy faz nie jest jeszcze opracowana i zazwyczaj do opisu adsorpcji stosuje się empiryczne równanie podane przez Freundlicha:

$$\frac{x}{m} = k \cdot c^n \quad \text{lub} \quad n_{kwas} = k \cdot c^{\frac{1}{n}} \quad [1]$$

gdzie: x oznacza masę substancji zaadsorbowanej z roztworu przez m gramów adsorbentu pozostającego w równowadze z roztworem o stężeniu c, zaś k, n - wartości stałe charakterystyczne dla danego adsorbentu (węgiel aktywny) i adsorbentu (kwas etanowy).

W celu sprawdzenia, czy wyniki doświadczalne spełniają równanie Freundlicha, wykorzystuje się logarytmiczną postać tego równania:

$$\log n_{kwas} = \log k + \frac{1}{n} \log c \quad [2]$$

i bada, czy wykres $\log(n_{kwas})=f(\log c)$ ma przebieg prostoliniowy. Parametry tej prostej pozwalają obliczyć stałe k i n w równaniu Freundlicha.

Wykres izotermy Freundlicha przypomina wykres izotermy Langmuira, różniąc się jednak od niego brakiem proporcjonalności pomiędzy ilością zaadsorbowanej substancji a jej stężeniem w zakresie małych stężeń. Izoterma adsorpcji Langmuira w przypadku adsorpcji z roztworu na cieple stałym ma postać:

$$\frac{x}{m} = \frac{\left(\frac{x}{m}\right)_{\infty} \cdot kc}{1 + kc} \quad [3]$$

gdzie: k – stała,

$\left(\frac{x}{m}\right)_{\infty}$ - graniczna ilość substancji, jaka może być zaadsorbowana przez 1 gram adsorbentu,

przy założeniu, że tworzy się monomolekularna warstwa adsorpcyjna.

W celu sprawdzenia, czy wyniki doświadczalne spełniają izotermę Langmuira, przedstawia się jej równanie w postaci liniowej:

$$\frac{c}{\left(\frac{x}{m}\right)} = \frac{1}{\left(\frac{x}{m}\right)_{\infty}} \cdot c + \frac{1}{k \cdot \left(\frac{x}{m}\right)_{\infty}} \quad [4]$$

i bada, czy wykres $\frac{c}{\left(\frac{x}{m}\right)} = f(c)$ ma przebieg prostoliniowy.

Jeżeli przez n_{kwas} oznaczymy liczbę moli substancji zaadsorbowanej (kwasu) na powierzchni adsorbentu o jednostkowej masie m , natomiast n_m – liczbę moli danej substancji potrzebną do całkowitego pokrycia powierzchni tej samej ilości adsorbentu jednocząsteczkową warstewką, to równanie [4] można przedstawić w postaci:

$$\frac{c}{n_{\text{kwas}}} = \frac{1}{n_m} c + \frac{1}{k \cdot n_m} \quad [5]$$

W przypadku adsorpcji kwasu etanowego z rozcieńczonych roztworów wodnych na węglu aktywnym wydają się być spełnione odpowiednie warunki do powstania monomolekularnej warstewki adsorpcyjnej. Przyjmując, że badana adsorpcja zachodzi zgodnie z teorią Langmuira, można wyznaczyć powierzchnię właściwą węgla aktywnego. W tym celu należy znaleźć metodą najmniejszych kwadratów najbardziej prawdopodobną wartość liczby moli kwasu etanowego potrzebną do pokrycia powierzchni 1g węgla aktywnego monomolekularną warstewką. Wykreślenie c/n_{kwas} jako funkcji c daje linię prostą o współczynniku $1/n_m$. Znając pojemność monowarstwy n_m można obliczyć powierzchnię właściwą węgla aktywnego A przyjmując, że powierzchnia zajmowana przez cząsteczkę kwasu etanowego zaadsorbowaną na węglu aktywnym wynosi $21 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$, natomiast N jest liczbą Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol}$) według równania:

$$A = n_m \cdot N \cdot S \quad [6]$$

WYKONANIE POMIARÓW

- Przez rozcieńczenie wodą destylowaną roztworu kwasu etanowego (3M) przygotować po 100 cm^3 roztworów o następujących stężeniach: 0.25, 0.15, 0.1, 0.05, 0.025 i 0.0125M.
- Pobrać po 50 cm^3 przygotowanych roztworów CH_3COOH do kolejnych kolb stożkowych, dodać 0.5g węgla aktywnego i wytrząsać na wstrząsarce przez około 15 minut.
- Przez miareczkowanie 0.1M roztworem NaOH wobec fenoloftaleiny, określić dokładne stężenia kwasu w tych roztworach biorąc do miareczkowania próbki po 10 cm^3 w przypadku roztworów 0.25, 0.15 i 0.1M oraz po 25 cm^3 w przypadku pozostałych roztworów.
- Po wytrząsaniu roztwory przesączyć przez sączki z bibuły filtracyjnej. Przez miareczkowanie 0.1M NaOH wobec fenoloftaleiny oznaczyć stężenie równowagowe kwasu etanowego w przesączu (pobrać taką samą próbkę jak do miareczkowania początkowego).
- Wyniki pomiarów zestawzić w tabeli:

Nr roztworu	Miareczkowanie początkowe		Miareczkowanie końcowe	
	V_{NaOH} [cm^3]	C_{kwasu} [mol/dm^3]	V_{NaOH} [cm^3]	C_{kwasu} [mol/dm^3]

OPRACOWANIE WYNIKÓW

- Obliczyć liczbę moli kwasu octowego n_{kwas} zaadsorbowaną na 1g węgla aktywnego, dla poszczególnych stężeń korzystając z poniższej zależności:

$$n_{\text{kwas}} = \frac{V(c_o - c)}{m}$$

gdzie: V - objętość roztworu użytego do adsorpcji [dm^3]
 c_o – stężenie roztworu przed adsorpcją [mol/dm^3]
 c – stężenie równowagowe [mol/dm^3]
 m – masa węgla [g]

- Na podstawie uzyskanych danych wykreślić izotermę adsorpcji $n_{\text{kwas}} = f(c)$ – wykres 1.
- Adsorpcję CH_3COOH na węglu aktywnym za pomocą izotermę Freundlicha opisuje równ. 2.
- Wykonać wykres zależności $\log n_{\text{kwas}} = f(\log c)$ – wykres 2.
- Metodą regresji liniowej wyznaczyć wielkości k i n .
- Adsorpcję CH_3COOH na węglu aktywnym za pomocą izotermę Langmuira opisuje równ. 5.
- Dla każdego stężenia c obliczyć wartość c/n_{kwas} i sporządzić wykres zależności $c/n_{\text{kwas}} = f(c)$ – wykres 3.
- Na podstawie uzyskanych rezultatów metodą regresji liniowej znaleźć wartość k i n_m .
- Obliczyć powierzchnię właściwą węgla aktywnego A - korzystając z równania 6.
- Wyniki obliczeń zestawzić w tabeli:

Nr roztworu	c_o [mol/dm^3]	c [mol/dm^3]	n_{kwas} [mol/g]	$\log n_{\text{kwas}}$	c/n_{kwas} [?]	$\log c$

UWAGA: Wartości c oznaczają stężenia CH_3COOH po adsorpcji, czyli w stanie równowagi.

- Odczytać z poradnika fizykochemicznego wartości stałych w równaniu izotermę Freundlicha i porównać z wyznaczonymi doświadczalnie.
- Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzić, która izoterma dokładniej opisuje adsorpcję kwasu etanowego na węglu aktywnym. Opisać typ adsorpcji przebiegającej w ćwiczeniu.

ĆWICZENIE 2

WYZNACZANIE ILOCZYNU ROZPUSZCZALNOŚCI CHLORKU SREBROWEGO METODĄ POMIARU SEM OGNIWA

WYMAGANIA

- definicje elektrody, półogniwa, ogniwa
- rodzaje elektrod; rodzaje ogniw
- konwencja sztokholmska dotycząca zapisu ogniwa
- termodynamika ogniwa galwanicznych
- równanie Nernsta
- elektroda wodorowa, kalomelowa i ich zastosowanie
- definicja standardowej siły elektromotorycznej ogniwa, metodyka pomiaru SEM ogniwa
- sposób wyznaczania standardowej siły elektromotorycznej
- zastosowania pomiarów SEM ogniwa.

LITERATURA

1. Sobczyk L., Kiszka A., Gartner K., Koll A., Eksperymentalna chemia fizyczna, PWN, Warszawa 1982.
2. Sobczyk L., Kiszka A., Chemia fizyczna dla przyrodników, PWN, Warszawa 1981.
3. Drapała T., Chemia fizyczna z zadaniami, PWN, Warszawa 1982.
4. Libuś Z., Libuś W., Elektrochemia, PWN, Warszawa 1987.
5. Chemia fizyczna. Podręcznik dla studentów farmacji i analityki medycznej. PZWL, W-wa 2007.

CZĘŚĆ TEORETYCZNA

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie siły elektromotorycznej ogniwa chlorosrebrowo-srebrowego w zależności od stężenia elektrolitu oraz wyznaczenie iloczynu rozpuszczalności AgCl.

Iloczyn rozpuszczalności AgCl wyznacza się na podstawie pomiaru siły elektromotorycznej ogniwa o następującej budowie:



Po zamknięciu obwodu elektrycznego, na elektrodach zachodzą następujące reakcje:



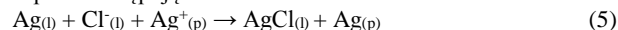
Reakcja sumaryczna:



Jony Ag^+ po lewej stronie znajdują się w równowadze z jonami Cl^- :



Reakcję sumaryczną można więc zapisać następująco:



SEM opisanego ogniwa na podstawie równań reakcji (3) i (5) jest określona wzorami:

$$E = E_o + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+_{(p)}} - E_o - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+_{(l)}} \quad (6)$$

po uproszczeniu

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+_{(p)}}}{a_{\text{Ag}^+_{(l)}}} \quad (7)$$

Równowagę opisaną równaniem (5) opisuje iloczyn rozpuszczalności K_{so} :

$$K_{so} = a_{\text{Ag}^+_{(l)}} \cdot a_{\text{Cl}^-_{(l)}} \quad (8)$$

Po uwzględnieniu tej równowagi, z równania (7) i (8) otrzymujemy:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-_{(l)}} \cdot a_{\text{Ag}^+_{(p)}}}{K_{so}} \quad (9)$$

$$E = \frac{RT}{F} \ln \left(a_{\text{Cl}^-_{(l)}} \cdot a_{\text{Ag}^+_{(p)}} \right) - \frac{RT}{F} \ln K_{so} \quad (10)$$

Dla aktywności jonów Ag^+ i Cl^- równych jedności siła elektromotoryczna ogniwa E będzie miała wartość standardowej siły elektromotorycznej E_o :

$$E_o = -\frac{RT}{F} \ln K_{so} \quad (11)$$

Jeżeli w równaniu (10) aktywności zastąpimy iloczynem stężenia i współczynnika aktywności, to otrzymamy:

$$E = \frac{RT}{F} \ln(c_1 \cdot c_2) + \frac{RT}{F} \ln \left(f_{\text{Cl}^-_{(l)}} \cdot f_{\text{Ag}^+_{(p)}} \right) - \frac{RT}{F} \ln K_{so} \quad (12)$$

Równanie (12) możemy zapisać w postaci:

$$E - \frac{RT}{F} \ln(c_1 \cdot c_2) = \frac{RT}{F} \ln \left(f_{\text{Cl}^-_{(l)}} \cdot f_{\text{Ag}^+_{(p)}} \right) - \frac{RT}{F} \ln K_{so} \quad (13)$$

Równanie to stanowi podstawę do wyznaczania iloczynu rozpuszczalności na podstawie pomiaru SEM ogniwa. Można zauważyć, że przy zmniejszających się stężeniach jonów Ag^+ i Cl^- ich współczynniki aktywności f zbliżają się do wartości 1, a tym samym człon

$$\frac{RT}{F} \ln \left(f_{\text{Cl}^-_{(l)}} \cdot f_{\text{Ag}^+_{(p)}} \right) \quad (14)$$

zbliża się do wartości 0.

Równanie Debye'a-Hückela:

$$\log f_{\pm} = -0.51 |z_+ z_-| \sqrt{I} \quad (15)$$

opisuje zależność pomiędzy współczynnikami aktywności jonów i siłą jonową roztworu, którą oblicza się na podstawie zależności:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (16)$$

gdzie: c_i i z_i – oznaczają odpowiednio stężenie i ładunek jonu i.

Po połączeniu równań (15) i (16) i wstawieniu ich (dla obu roztworów) do równania (13) otrzymuje się równanie:

$$E - \frac{RT}{F} \ln(c_1 \cdot c_2) = -\frac{1.1745 RT}{F} (\sqrt{c_1} + \sqrt{c_2}) - \frac{RT}{F} \ln K_{so} \quad (17)$$

Równanie (17) opisuje liniową zależność $E - \frac{RT}{F} \ln(c_1 \cdot c_2)$ od sumy $(\sqrt{c_1} + \sqrt{c_2})$. Stanowi ono podstawę metody wyznaczania iloczynu rozpuszczalności metodą potencjometryczną.

Po wykreśleniu zależności $E - \frac{RT}{F} \ln(c_1 \cdot c_2) = f(\sqrt{c_1} + \sqrt{c_2})$ a następnie ekstrapolacji ($\sqrt{c_1} + \sqrt{c_2}$) do wartości 0, otrzymuje się wartość E_0 , na podstawie której z równania (11) można wyznaczyć iloczyn rozpuszczalności K_{so} .

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

WYKONANIE POMIARÓW

WERSJA A

Do zlewki wlać 20 ml roztworu AgNO_3 i umieścić w niej elektrodę srebrową. Do drugiej zlewki wlać 20 ml roztworu KCl , dodać kilka kropeł roztworu AgNO_3 (w celu wytrącenia AgCl) i umieścić w niej elektrodę chlorosrebrową. Obydwa roztwory połączyć kluczem elektrolitycznym napełnionym roztworem KNO_3 . Elektrody połączyć z zaciskami woltomierza.

Po ustaleniu się potencjału odczytać jego wartość. Następnie pipetą usunąć objętość roztworu AgNO_3 (podaną przez prowadzącego) a w to miejsce do zlewki wlać taką samą objętość wody. Czynność rozcieńczania i odczytu potencjału powtarzać tyle razy, aby uzyskać wyniki dla sześciu roztworów o różnym stężeniu AgNO_3 .

Obliczyć stężenie AgNO_3 w kolejnych próbkach i narysować zależność $\text{SEM}=f(c_{\text{AgNO}_3})$. Wykres przedstawić prowadzącemu.

WERSJA B

Do zlewki wlać 20 ml roztworu AgNO_3 i umieścić w niej elektrodę srebrową. Do drugiej zlewki wlać 20 ml roztworu KCl , dodać kilka kropeł roztworu AgNO_3 (w celu wytrącenia AgCl) i umieścić w niej elektrodę chlorosrebrową. Obydwa roztwory połączyć kluczem elektrolitycznym napełnionym roztworem KNO_3 . Elektrody połączyć z zaciskami woltomierza.

Po ustaleniu się potencjału odczytać jego wartość. Następnie pipetą usunąć objętość roztworu KCl (podaną przez prowadzącego) a w to miejsce do zlewki wlać taką samą objętość wody. Czynność rozcieńczania i odczytu potencjału powtarzać tyle razy, aby uzyskać wyniki dla sześciu roztworów o różnym stężeniu KCl .

Obliczyć stężenie KCl w kolejnych próbkach i narysować zależność $\text{SEM}=f(c_{\text{KCl}})$. Wykres przedstawić prowadzącemu.

OPRACOWANIE WYNIKÓW

1. Obliczyć stężenia AgNO_3 i KCl w kolejnych roztworach.
2. Obliczyć wartości wyrażeń: $E - \frac{RT}{F} \ln c_1 \cdot c_2$ i $\sqrt{c_1} + \sqrt{c_2}$ dla kolejnych roztworów.
3. Narysować wykres funkcji (**jest to zależność liniowa**): $E - \frac{RT}{F} \ln c_1 \cdot c_2 = f(\sqrt{c_1} + \sqrt{c_2})$.
4. Metodą regresji liniowej wyznaczyć wartość E^0 .
5. Na podstawie równania (11) obliczyć iloczyn rozpuszczalności chlorku srebrowego.
6. Wyniki pomiarów i obliczeń umieścić w tabeli.

Lp.	E [V]	c_1 [mol/dm ³]	c_2 [mol/dm ³]	$\sqrt{c_1}$	$\sqrt{c_2}$	$\sqrt{c_1} + \sqrt{c_2}$	$E - \frac{RT}{F} \ln c_1 \cdot c_2$

7. Otrzymaną wartość iloczynu rozpuszczalności chlorku srebrowego porównać z wartością literaturową. Określić przyczyny powstawania błędów.
8. Znając literaturową wartość iloczynu rozpuszczalności, przekształcając równanie (11) wyznaczyć teoretyczną wartość E^0 i porównać ją z wyznaczoną w ćwiczeniu.
9. Ocenic przydatność metody do wyznaczania iloczynów rozpuszczalności innych substancji. Podać przykłady substancji, których iloczyn rozpuszczalności może być wyznaczany tą metodą.

ĆWICZENIE 3

KINETYKA CHEMICZNA. BADANIE KINETYKI JODOWANIA ACETONU KATALIZOWANEGO JONAMI WODOROWYMI

WYMAGANIA

- podstawowe wielkości kinetyczne: szybkość reakcji, rzędowość, cząsteczkowość, stała szybkości, czas połowicznej przemiany
- czynniki wpływające na szybkość reakcji chemicznych
- wpływ temperatury na stałą szybkości reakcji: równanie Arrheniusa
- równania kinetyczne - wyprowadzenie dla różnych rzędowości
- metody wyznaczania rzędowości reakcji
- autokataliza
- metody wyznaczania stałej szybkości reakcji chemicznej
- jodometria.

LITERATURA

1. Praca zbiorowa, Chemia fizyczna, PWN, Warszawa 1980.
2. Drapała T., Chemia fizyczna z zadaniami, PWN, Warszawa 1982.
3. Sobczyk L., Kiswa A., Gartner K., Koll A., Eksperymentalna chemia fizyczna, PWN, Warszawa 1982.
4. Sobczyk L., Kiswa A., Chemia fizyczna dla przyrodników, PWN, Warszawa 1981.

CZEŚĆ TEORETYCZNA

Celem ćwiczenia jest zbadanie kinetyki reakcji autokatalitycznej jodowania acetonu (wyznaczenie stałej szybkości tej reakcji).

Szybkość reakcji, zależna od stężeń poszczególnych reagentów A, B, C... może być wyrażona równaniem:

$$v = k [A]^a [B]^b [C]^c \quad (1)$$

gdzie współczynniki potęgowe a, b, c... określają rząd reakcji względem danego reagenta. Sumaryczny rząd reakcji jest sumą wszystkich współczynników potęgowych w równaniu kinetycznym. W przypadku prostych reakcji jednoetapowych sumaryczny rząd reakcji jest równy sumie współczynników stechiometrycznych, a tym samym jest równy cząsteczkowości reakcji. Jeżeli jednak reakcja ma przebieg bardziej złożony równość ta nie jest spełniona. W takim wypadku rząd reakcji może przyjmować różne wartości, także ułamkowe i ujemne oraz zero. Ponieważ liczba cząsteczek biorąca udział w przemianie elementarnej jest z reguły mała (najczęściej dwie, rzadziej jedna i bardzo rzadko trzy), dlatego rzędy reakcji najczęściej nie przekraczają trzech. Upraszczając rozważania do jednego tylko substratu możemy zapisać równania kinetyczne dla reakcji pierwszego, drugiego i trzeciego rzędu: (-dc/dt – oznacza ubytek stężenia c substratu w czasie)

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 \cdot c \quad (2)$$

$$-\frac{dc}{dt} = k_2 \cdot c^2 \quad (3)$$

$$-\frac{dc}{dt} = k_3 \cdot c^3 \quad (4)$$

Istotne informacje można uzyskać analizując całkowite postaci tych równań.

Dla reakcji I rzędu:

$$\ln \frac{c_0}{c} = k_1 t \quad (5)$$

Reakcje pierwszego rzędu charakteryzują się liniową zależnością $\ln c$ od czasu przemiany i niezależnością czasu połowicznej przemiany od stężenia.

Dla reakcji II rzędu:

$$\frac{c_0 - c}{c_0 \cdot c} = k_2 \cdot t \quad (6)$$

Dla tego przypadku charakterystyczna jest liniowa zależność odwrotności stężenia od czasu.

Z postaci całkowitej równania kinetycznego dla reakcji trzeciego rzędu:

$$\frac{c_0^2 - c^2}{2c_0 \cdot c^2} = k_3 \cdot t \quad (7)$$

wynika liniowość zmian odwrotności kwadratu stężenia w czasie.

W praktyce rzadko spotyka się reakcje z jednym tylko substratem. Dlatego też na ogół stosuje się ogólne postaci równań kinetycznych zapisane następująco dla reakcji pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowych: (dx/dt – oznacza wzrost stężenia produktu x w czasie)

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x) \quad (8)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (a - x)(b - x) \quad (9)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_3 (a - x)(b - x)(c - x) \quad (10)$$

gdzie a, b i c oznaczają stężenia początkowe substratów, zaś x oznacza stężenie powstającego produktu. Całkowanie równań (8), (9) i (10) prowadzi do ogólnie stosowanych wzorów.

Ponieważ znajomość rzędowości reakcji ma fundamentalne znaczenie podczas badań mechanizmów reakcji, wyznaczanie rzędu reakcji należy do podstawowych zadań kinetyki chemicznej. Stosuje się kilka metod określania rzędowości badanego procesu.

METODY OKREŚLANIA RZĘDOWOŚCI REAKCJI

1. Metoda graficzna

Polega na wykorzystaniu scałkowanych postaci równań kinetycznych i graficznej prezentacji wyników. Spełnienie jednej z podanych wyżej zależności pomiędzy stężeniem substratu a czasem przemiany wskazuje na właściwy rząd reakcji.

2. Metoda różniczkowa van't Hoffa

Polega na pomiarze szybkości reakcji dla $t = 0$ przy różnych stężeniach początkowych. Po wyznaczeniu szybkości reakcji dla dwóch różnych stężeń początkowych c_1 i c_2 otrzymujemy:

$$v_1 = k \cdot c_1^n \quad \text{oraz} \quad v_2 = k \cdot c_2^n$$

Przekształcając powyższe wyrażenia dochodzi się do równania:

$$n = \frac{\log v_1 / v_2}{\log c_1 / c_2} \quad (11)$$

3. Metoda całkowa

Wykorzystuje pomiar czasu, w ciągu którego przereaguje określony ułamek substratu. Jeżeli ułamek ten oznaczymy przez r to wówczas:

$$r = \frac{c_1 - x}{c_1} = \frac{c_2 - x}{c_2} \quad (12)$$

Wykonując odpowiednie przekształcenia i podstawienia otrzymujemy:

$$n = 1 + \frac{\lg t_1 / t_2}{\lg c_1 / c_2} \quad (13)$$

W metodzie tej szeroko wykorzystuje się pomiar czasu połowicznej przemiany.

4. Metoda izolacyjna Ostwalda

Jest powszechnie stosowana do określenia rzędowości reakcji złożonych, z dużą liczbą substratów. Polega ona na zastosowaniu dużego nadmiaru wszystkich substratów w stosunku do jednego. Szybkość procesu jest wówczas limitowana stężeniem tylko jednego składnika i możliwe jest zastosowanie jednej z opisanych wyżej metod.

JODOWANIE ACETONU

Dość rozpowszechnione są reakcje, w których produkt jest katalizatorem. Na przykład w reakcji jodowania acetonu jednym z produktów jest jodowodór, który - jako mocny kwas - przyspiesza enolizację acetonu, dopiero forma enolowa acetonu podlega reakcji jodowania. Jest to przykład reakcji autokatalitycznej. Ogólne wyrażenie na szybkość reakcji autokatalitycznej ma postać:

$$\frac{dx}{dt} = [k_1 + k_2 x^p](a - x)^n \quad (14)$$

gdzie: k_1 - stała szybkości reakcji bez katalizatora;

k_2 - stała szybkości reakcji z udziałem katalizatora;

p - liczba cząsteczek produktu uczestniczących w elementarnej przemianie katalitycznej;

n - rząd reakcji; a - stężenie początkowe reagenta; x - stężenie produktu.

Najczęstszym przypadkiem jest taki, gdy $p=1$, a k_1 jest bardzo małe, tzn. reakcja bez katalizatora przebiega bardzo powoli (prosta autokataliza).

Równanie kinetyczne ma wówczas postać:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 x(a - x)^n \quad (15)$$

W konkretnym przypadku jodowania acetonu reakcja jest pierwszego rzędu, tzn. jej szybkość zależy tylko od stężenia acetonu

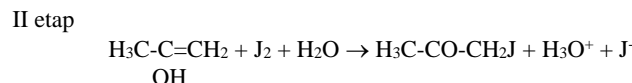
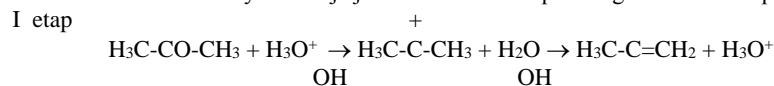
$$\frac{dx}{dt} = kx(a - x) \quad (16)$$

Całkowanie tego równania prowadzi do następującego równania kinetycznego:

$$k = \frac{1}{at} \ln \frac{x(a - x_0)}{x_0(a - x)} \quad (17)$$

gdzie: x_0 oznacza stężenie produktu w chwili rozpoczęcia pomiarów.

Jednak jeżeli do mieszaniny acetonu z jodem wprowadzimy pewną ilość katalizatora (jony H^+), to w środowisku kwaśnym reakcja jodowania acetonu przebiega w dwóch etapach:



Ponieważ reakcja biegnie w kilku etapach, jej całkowita szybkość określona jest przez szybkość najwolniejszego etapu. W omawianej reakcji jest nim proces enolizacji. Szybkość reakcji powstawania jodoacetanu jest więc proporcjonalna do stężenia acetonu (a) i stężenia jonów H_3O^+ (b). Jeżeli na początku reakcji dodamy do roztworu pewną ilość mocnego kwasu (niech jego stężenie wynosi b), to równanie kinetyczne ma postać:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (b + x) \cdot (a - x) \quad (18)$$

po scałkowaniu otrzymujemy ostatecznie wyrażenie na stałą szybkości reakcji opisaną równaniem:

$$k = \frac{2.303}{t(b+a)} \log \frac{a(b+x)}{b(a-x)} \quad (19)$$

Stałą szybkości możemy również wyznaczyć metodą graficzną z zależności:

$$\log \frac{a(b+x)}{b(a-x)} = \frac{k(b+a)}{2.303} t \quad (20)$$

$y = Ax$, gdzie $A = k(b+a)/2.303$

Z tego wynika, że badana reakcja jest reakcją II rzędu, gdyż jej szybkość zależy od stężenia acetonu i stężenia jonów H^+ . Świadczy o tym również wymiar stałej szybkości k [$\text{dm}^3/\text{s} \cdot \text{mol}$].

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA – ćw. 3

WYKONANIE POMIARÓW

Do kolby miarowej o pojemności 250 cm^3 wlać 25 cm^3 roztworu jodu oraz 25 cm^3 roztworu HCl (1M). Rozcieńczyć wodą destylowaną do poziomu ok. 10 cm niższego od kreski. Kolbę umieścić na okres 20 min w termostacie ustawionym na temp. 25°C.

W tym czasie do kolbki stożkowej wlać 2.5 cm^3 jodu i przeprowadzić miareczkowanie roztworem tiosiarczanu sodu (wobec skrobi). Wynik ten przyjmujemy dla czasu $t = 0$.

Po 20 min., za pomocą dokładnej pipety, dodać do kolby 1-6 cm^3 acetonu (objętość podaje prowadzący), dopełnić wodą destylowaną do kreski, energicznie wymieszać przez wytrząsanie. Ponownie wstawić kolbę do termostatu. **Czas przebiegu reakcji mierzy się od momentu dodania acetonu.**

Przebieg reakcji śledzi się oznaczając stężenie nieprzereagowanego jodu.

W tym celu do kolby stożkowej wlać 25 cm^3 roztworu NaHCO_3 , próbkę mieszaniny reakcyjnej o objętości 25 cm^3 , a następnie miareczkować roztworem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Pod koniec miareczkowania

dodać kilka kropel roztworu skrobi. Próbkę do analizy pobierać co 15-20 minut. Kolbę z roztworem reakcyjnym trzymać przez cały czas w termostacie (szczelnie zamkniętą).

Obliczyć stężenie powstałego jodoacetonu (x) w kolejnych próbkach, wg punktu 2 z opracowania wyników i **narysować wykres zależności $x = f(t)$. Wykres przedstawić prowadzącemu.**

OPRACOWANIE WYNIKÓW

1. Obliczyć początkowe stężenie jodu, acetonu (a) i jonów H^+ (b).
2. Obliczyć stężenie powstałego jodoacetonu (x) w kolejnych próbkach (stężenie powstałego jodoacetonu jest równe stężeniu przereagowanego acetonu),

$$\text{z zależności: } x = \frac{V_o - V_t}{25} \cdot C_{\text{tios}}$$

gdzie V_o , V_t - objętość roztworu tiosiarczanu użytego do odmiareczkowania jodu na początku (dla $t=0$) i po czasie t, C_{tios} - stężenie molowe roztworu tiosiarczanu.

3. Obliczyć ze wzoru (19) stałą szybkości reakcji w kolejnych próbkach oraz średnią wartość stałej szybkości. Obliczyć odchylenie standardowe.
4. Narysować wykres stałej szybkości reakcji w funkcji czasu.
5. Narysować wykres zależności $\log \frac{a(b+x)}{b(a-x)} = f(t)$. Metodą regresji liniowej wyznaczyć stałą szybkości k. Porównać wartości k wyznaczone wg punktu 3 i 5.
6. Wyniki obliczeń umieścić w tabeli:

t [s]	V (Na ₂ S ₂ O ₃) [cm ³]	x · 10 ⁻⁴ [mol/dm ³]	$\log \frac{a(b+x)}{b(a-x)}$	k · 10 ⁻⁵ [dm ³ /s · mol]
0				k _{średnie} =

7. Opisać reakcję pod względem kinetycznym. Napisać reakcje zachodzące podczas miareczkowania.

ĆWICZENIE 4

KONDUKTOMETRYCZNE WYZNACZANIE STAŁEJ DYSOCJACJI SŁABEGO KWASU

WYMAGANIA

- definicje i jednostki przewodnictwa
- zależność przewodnictwa od ciśnienia i temperatury
- ruchliwość jonów i liczby przenoszenia - definicje i zależności
- teoria Debye'a-Hückela
- równanie Onsagera - wyprowadzenie i modyfikacje
- przewodnictwo elektrolitów stopionych
- metodyka pomiarów przewodnictwa
- wzory strukturalne badanych kwasów organicznych i ich stałe dysocjacji.

LITERATURA

1. Libuś W., Libuś Z., Elektrochemia, PWN, Warszawa 1975.
2. Sobczyk L., Kiszka A., Chemia fizyczna dla przyrodników, PWN, Warszawa 1980.
3. Koryta J., Dvorak J., Boháčková, Elektrochemia, PWN, Warszawa 1982.
4. Poradnik fizykochemiczny, WNT, Warszawa.
5. Sobczyk L., Kiszka A., Gartner K., Koll A., Eksperymentalna chemia fizyczna, PWN, W-wa 1982.
6. Chemia fizyczna. Podręcznik dla studentów farmacji i analityki medycznej. PZWL, W-wa 2007.

CZEŚĆ TEORETYCZNA

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie stałej dysocjacji słabego kwasu na podstawie pomiarów przewodnictwa właściwego.

Pomiar przewodnictwa elektrycznego (przewodności, G) roztworu to w istocie pomiar jego oporu elektrycznego (rezystancji, R), ponieważ **przewodnictwo jest odwrotnością oporu $G=1/R$.** Przewodnictwo jest miarą zdolności roztworu elektrolitu do przenoszenia prądu elektrycznego. Czysta woda wykazuje bardzo małe przewodnictwo; rośnie ono gwałtownie po rozpuszczeniu w niej elektrolitów: kwasów, zasad lub soli. Według II prawa Ohma, opór R elektrolitu znajdującego się pomiędzy elektrodami o powierzchni S i w pewnej odległości l , wynosi:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S} \quad [\Omega]$$

gdzie: ρ - opór właściwy roztworu elektrolitu, wyrażony w $\Omega \cdot m$.

W konduktometrii najbardziej istotne informacje uzyskuje się na podstawie analizy zależności przewodnictwa od stężenia elektrolitu. Dlatego też rozważania takie mają w elektrochemii podstawowe znaczenie, ich przeprowadzenie dostarcza wiedzy o zmianach jakim ulega elektrolit w roztworze. Aby informacje te uzyskać w sposób bezpośredni należy do analizy wykorzystać zależność przewodnictwa molowego od stężenia. Przewodnictwo molowe jest definiowane

następująco:
$$\lambda = \frac{K}{c} \quad [\Omega^{-1} m^2 mol^{-1}] \quad (1)$$

gdzie K - przewodnictwo właściwe, c - stężenie molowe.

W przypadku roztworów wodnych, niezależnie od rodzaju elektrolitu, obserwuje się monotoniczny spadek przewodnictwa molowego wraz ze wzrostem stężenia. Bardzo ważną wielkością jest graniczne przewodnictwo molowe, czyli wartość do której dąży przewodnictwo

molowe, gdy stężenie dąży do 0. Wielkość ta jest zwykle w praktyce laboratoryjnej wyznaczana przez ekstrapolację krzywych przewodnictwa do stężenia zerowego. Sposób ten zawodzi dla elektrolitów słabych, dla których przewodnictwo molowe zależy mocno od stężenia nawet w obszarze niskich stężeń. Kohlrausch wykazał, że graniczne przewodnictwo molowe elektrolitu składa się z udziałów wnoszonych przez jony, czyli:

$$\Lambda^\infty = \lambda_{+}^\infty + \lambda_{-}^\infty \quad (2)$$

Równanie powyższe nosi nazwę równania niezależnej wędrówki jonów Kohlrauscha.

Podstawy teorii wpływu stężenia na przewodnictwo molowe zostały sformułowane przez Debye'a i Hückela, której najistotniejszym punktem jest równanie graniczne wyprowadzone przez Onsagera i modyfikowane potem przez m.in. Fuossa, Shedlovsky'ego i innych.

Obok przewodnictwa molowego do bardzo ważnych wielkości w konduktometrii należą ruchliwość i liczby przenoszenia jonów. Ruchliwością nazywamy stosunek prędkości jonu do natężenia pola elektrycznego. Natomiast liczba przenoszenia jest to stosunek ładunku elektrycznego przenieszonego przez dany rodzaj jonów do sumarycznego ładunku przenieszonego przez wszystkie rodzaje jonów obecne w roztworze.

Znajomość granicznych przewodnictw molowych roztworów soli słabego kwasu (MeA), chlorku danego metalu ($MeCl$) i kwasu solnego (HCl) pozwala na wyznaczenie granicznego przewodnictwa molowego słabego kwasu:

$$\Lambda^\infty_{HA} = \Lambda^\infty_{MeA} + \Lambda^\infty_{HCl} - \Lambda^\infty_{MeCl} \quad (3)$$

Pomiędzy stałą dysocjacji K , a stopniem dysocjacji α , dla słabych elektrolitów typu AB zachodzi zależność:

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha} \quad (4)$$

gdzie: c - całkowite stężenie słabego elektrolitu.

Po podstawieniu zgodnie z postulatem Arrheniusa $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^\infty}$ do równania (4) otrzymuje się równanie wyrażające tzw. prawo rozcieńczeń Ostwalda:

$$K = \frac{\lambda^2 \cdot c}{\lambda^\infty (\lambda^\infty - \lambda)} \quad (5)$$

Równanie (5) można przekształcić do następującej postaci:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{K(\lambda^\infty)^2} \cdot c\lambda + \frac{1}{\lambda^\infty} \quad (6)$$

Równanie (6) jest równaniem prostej typu $y = ax + b$. Na podstawie wykresu $1/\lambda=f(c\lambda)$, z nachylenia prostej można wyznaczyć wartość współczynnika a , a następnie obliczyć wartość stałej dysocjacji K .

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

WYKONANIE POMIARÓW

1. Włączyć konduktometr klawiszem [ON/OFF].
2. Zmierzyć przewodnictwo właściwe roztworów, w tym celu:
 - a. do kolbki miarowej wlać 50 cm³ badanego roztworu (np. słabego kwasu)
 - b. z kolbki pobrać pipetą 25 cm³ roztworu i przenieść do zlewki pomiarowej
 - c. zanurzyć sondę konduktometryczną i czujnik temperatury w badanym roztworze, sonda powinna być zanurzona w roztworze tak, aby nie dotykała dna i ścianek zlewki.
 - d. odczytać wartość przewodnictwa i jednostkę z górnego wiersza wyświetlacza oraz wartość temperatury odniesienia z dolnego wiersza.
 - e. zawartość kolbki uzupełnić wodą do kreski, dokładnie wymieszać
 - f. czynności z punktu b-e powtórzyć 5 razy
 - g. w analogiczny sposób postąpić z roztworem soli słabego kwasu, roztworem HCl i NaCl.

Uwaga:

1. *Po każdorazowej wymianie roztworu starannie wypłukać i osuszyć sondę pomiarową.*
2. *Zwrócić uwagę aby w sondzie oporowej, podczas jej umieszczania w roztworze, nie pojawił się pęcherzyk powietrza.*
3. *Do rozcieńczeń używać wody redestylowanej.*
4. *Wyznaczyć przewodnictwo właściwe wody, używanej do przygotowywania roztworów, ponieważ badane przewodnictwo elektrolitu jest różnicą pomiędzy przewodnictwem właściwym zmierzonym dla elektrolitu oraz dla wody.*

OPRACOWANIE WYNIKÓW

1. Obliczyć przewodnictwo molowe badanych roztworów.
2. W tabeli zestawień: c ; \sqrt{c} ; κ ; λ . **Zwrócić uwagę na jednostki.**
3. **Na jednym wykresie sporządzić wykresy zależności $\lambda = f(\sqrt{c})$ dla wszystkich czterech badanych roztworów i ekstrapolując do $\sqrt{c} = 0$ wyznaczyć przewodnictwa graniczne mocnych elektrolitów.**
4. Korzystając z równania (3) obliczyć przewodnictwo graniczne roztworu badanego słabego kwasu (uwzględniając wartościowość reszty kwasowej badanego kwasu).
5. Obliczyć stałą dysocjacji słabego kwasu korzystając z prawa Ostwalda i obliczyć wartość średnią (wyniki umieścić w tabeli).
6. W tabeli umieścić wartości $1/\lambda$ i c/λ i na ich podstawie narysować wykres funkcji $1/\lambda = f(c/\lambda)$ dla słabego kwasu.

7. Metodą regresji liniowej wyznaczyć wartość przewodnictwa granicznego, a następnie wykorzystując tę wartość policzyć stałą dysocjacji słabego kwasu – zwrócić uwagę na jednostki.
8. Zestawić otrzymane w punktach 5 i 7 wartości stałej dysocjacji z wartością literaturową.
9. Porównać wartości otrzymane w doświadczeniu z wartościami literaturowymi przewodnictw granicznych badanych roztworów

Roztwór	Λ^∞ (obliczone)	Λ^∞ (literat.)
HCl		
NaCl		

10. Przedyskutować otrzymane wyniki i przydatność metody konduktometrycznej do wyznaczania stałej dysocjacji.

ĆWICZENIE 5

BADANIE WPŁYWU KWASU NA KINETYKĘ REAKCJI INWERSJI CUKRU

WYMAGANIA

- mechanizm reakcji inwersji sacharozy
- definicja cząsteczkowości, rzędowości i szybkości reakcji chemicznych
- stałe szybkości reakcji chemicznych
- czynniki wpływające na szybkość reakcji chemicznych
- światło spolaryzowane, otrzymywanie
- związki optycznie czynne
- mechanizm działania katalizatora

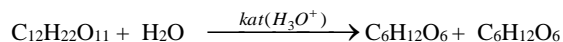
LITERATURA

1. Praca zbiorowa, Chemia fizyczna, PWN, Warszawa 1980.
2. Sobczyk L., Kiswa A., Chemia fizyczna dla przyrodników, PWN, Warszawa 1981.
3. Adamowicz A., Dziedzic J., Analiza instrumentalna, PZWL, 1983.
4. Sobczyk L., Kiswa A., Gartner K., Koll A., Eksperymentalna chemia fizyczna, PWN, Warszawa 1982.

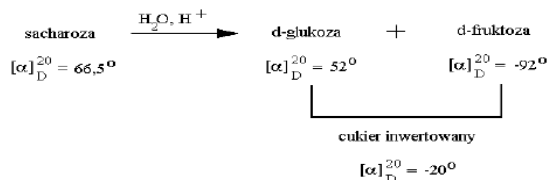
CZĘŚĆ TEORETYCZNA

Celem ćwiczenia jest badanie kinetyki reakcji inwersji sacharozy oraz wpływu kwasu na kinetykę tego procesu.

Reakcja inwersji sacharozy przebiega wg równania:



Przebieg reakcji inwersji sacharozy można śledzić wykorzystując czynność optyczną substratu i produktów reakcji. W wyniku reakcji sacharoza, której skręcalność właściwa jest dodatnia, przekształca się w równomolową mieszaninę heksoz, zwaną cukrem inwertowanym, która skręca płaszczyznę światła spolaryzowanego w lewo. Skręcalności właściwe wynoszą: sacharozy (66.5°), glukozy (52°) i fruktozy (-92°).



Dlatego też w trakcie przebiegu hydrolizy cukru kąt skręcenia płaszczyzny polaryzacji maleje i po przejściu przez wartość równą 0 staje się ujemny – stąd nazwa inwersja.

Bezwzględna wartość kąta ujemnego rośnie przy tym do wartości granicznej α_∞ , która odpowiada końcowi procesu inwersji.

Szybkość reakcji inwersji sacharozy opisuje równanie:

$$-\frac{dc_{sach}}{dt} = k' \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{sach} \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad [1]$$

Ponieważ w dostatecznie rozcieńczonych roztworach stężenie wody jest praktycznie stałe, stężenie katalizatora jest niezmiennie, można zapisać: $k = k' \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+}$

$$\text{stąd} \quad -\frac{dc_{sach}}{dt} = k \cdot c_{sach} \quad [2]$$

Reakcję taką określa się jako *reakcję pseudojednocząsteczkową*.

Miarą postępu reakcji inwersji jest zmiana kąta skręcenia płaszczyzny światła spolaryzowanego. W każdej chwili kąt skręcenia określa skład mieszaniny.

Jeżeli oznaczmy:

α_0 – kąt skręcenia na początku pomiaru tzn. gdy mamy tylko substrat czyli sacharozę,

α_∞ – kąt skręcenia po zakończeniu reakcji (po czasie nieskończenie długim), gdy w roztworze znajdują się tylko produkty (glukoza i fruktoza),

α_t – kąt skręcenia w chwili t,

to stałą szybkości reakcji inwersji można wyrazić równaniem:

$$k = \frac{2.303}{t} \lg \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \quad [3]$$

kąt skręcenia po zakończeniu reakcji można obliczyć z empirycznej zależności:

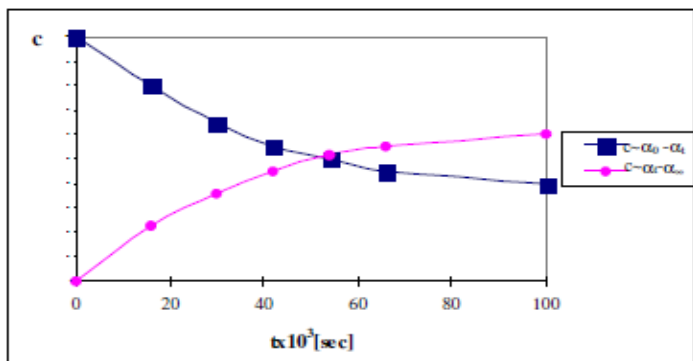
$\alpha_\infty = -\alpha_0(0.44 - 0.005T)$; gdzie: T – temp. pomiarów wyrażona w °C

Reakcja inwersji sacharozy jest reakcją pierwszorzędową, dla której czas połowicznej przemiany nie zależy od stężenia.

Na podstawie obliczonych wartości k dla każdej z serii pomiarowych można obliczyć czas połowicznej przemiany τ na podstawie zależności:

$$\tau = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.6931}{k} \quad [4]$$

W tym celu na jednym wykresie sporządzą się wykres zmian stężenia substratu ($\alpha_0 - \alpha_t$) i produktu ($\alpha_t - \alpha_\infty$) reakcji w czasie czyli: ($\alpha_0 - \alpha_t$) = f (t) i ($\alpha_t - \alpha_\infty$) = f (t) (Rys.1). Punkt przecięcia się krzywych, gdzie stężenie produktu reakcji jest równe stężeniu substratu = 0.5 c_0 daje nam wartość czasu połowicznej przemiany τ .



Rys.1. Graficzne wyznaczenie czasu połowicznej przemiany.

WYKONANIE POMIARÓW

1. W kolbce miarowej na 50 ml przygotować kolejno 2 roztwory kwasu solnego (z 3 M HCl) o stężeniach podanych przez prowadzącego ćwiczenia. Przebrać je do zlewki na 50 ml.
2. Odważyć trzy porcje sacharozy po 5g.
3. Do pierwszej kolbki wsypać pierwszą porcję sacharozy i dodać wody destylowanej do kreski. Wymieszać i przebrać roztwór do rurki polarymetrycznej.
4. Umieścić w polarymtrze rurkę z roztworem i odczytać kąt skręcenia światła spolaryzowanego dla roztworu sacharozy w wodzie (jest to wartość α_0 czyli kąt skręcenia dla czasu $t = 0$).
4. Do następnej kolbki wsypać kolejną porcję sacharozy i dodać do kreski roztwór kwasu (1), wymieszać, przebrać roztwór do rurki polarymetrycznej.
5. Zmierzyć kąt skręcenia światła. Przez pierwsze 30 min. odczytów dokonywać co 5 minut, przez kolejne 30 minut co 10 minut.

UWAGA: Czas rozpoczynamy mierzyć od chwili dodania kwasu do cukru

6. W międzyczasie przygotować następną próbkę sacharozy w r-rze kwasu (2).
7. W analogiczny sposób, jak dla roztworu (1) postąpić z roztworem (2).

OPRACOWANIE WYNIKÓW

1. Obliczyć stałe szybkości k wg równania [3] oraz odchylenie standardowe.
2. **Na jednym wykresie sporządzić wykresy:** $\lg \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} = f(t)$ dla dwóch stężeń kwasu.
3. Metodą najmniejszych kwadratów wyznaczyć wartość k i porównać z obliczoną wartością średnią dla kwasu o danym stężeniu.
4. Wyznaczyć czas połowicznej przemiany – rys. 1. – wartość odczytać z przecięcia się krzywych i porównać z wyliczonym wg wzoru [4]. Należy pamiętać, że do wzoru podstawiamy wartość średnią k , otrzymując w ten sposób po jednej wartości τ (z równania 4).

5. Wyniki zestawić w tabelach:

Tabela 1: Zestawienie otrzymanych wartości

Roztwór		CHCl =	
t [min]	α [stopnie]	$\lg \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$	k [min ⁻¹]
0			
5			
10			
15			
20			
25			
30			
40			
50			
60			
80			
			k =

Tabela2: Dane do wyznaczenia czasu połowicznej przemiany

t (min)	CHCl = M		CHCl = M	
	$\alpha_0 - \alpha_t$ (c_s)	$\alpha_t - \alpha_\infty$ (c_p)	$\alpha_0 - \alpha_t$ (c_s)	$\alpha_t - \alpha_\infty$ (c_p)
0				
5				

Tabela 3: Porównanie otrzymanych wartości

	CHCl = M	CHCl = M
k (z równania 3)		
k z wykresu		
τ (z równania 4)		
τ z wykresu		

6. Opisać badaną reakcję pod względem kinetycznym. Uwzględnić wpływ stężenia kwasu na stałą szybkości reakcji.

ĆWICZENIE 6
LEPKOŚCIOWE OZNACZANIE
PUNKTU IZOELEKTRYCZNEGO ŻELATYNY

WYMAGANIA

- podział koloidów wg różnych kryteriów
- metody otrzymywania koloidów
- budowa cząstek koloidalnych
- podwójna warstwa elektryczna
- właściwości optyczne koloidów
- lepkość koloidów, punkt izoelektryczny koloidów
- właściwości elektryczne koloidów - elektroforeza i elektroosmoza
- działanie ochronne koloidów.

LITERATURA

1. Praca zbiorowa, Chemia fizyczna, PWN, Warszawa 1980.
2. Sobczyk L., Kiszka A., Chemia fizyczna dla przyrodników, PWN, Warszawa 1981.
3. Drapała T., Chemia fizyczna z zadaniami, PWN, Warszawa 1982.
4. Poradnik fizykochemiczny, WNT, Warszawa.
5. Chemia fizyczna. Podręcznik dla studentów farmacji i analityki medycznej. PZWL, Warszawa 2007

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie punktu izoelektrycznego żelatyny metodą lepkościową.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

WYKONANIE POMIARÓW

1. Sporządzić roztwory buforowe poprzez dodanie kwasu octowego (1M) do octanu sodowego (1M) w ilościach podanych w tabeli:

Nr roztworu	V CH ₃ COOH [ml]	V CH ₃ COONa [ml]
1.	30	1
2.	30	4
3.	17	15
4.	4	30
5.	1	30

2. Do pięciu zlewek wlać po 25 ml roztworu żelatyny (1%) i dodać po 25 ml przygotowanych roztworów buforowych, dokładnie wymieszać.
3. Napełnić rurkę w aparacie Höpplera badanym roztworem i zmierzyć czas opadania kulki pomiędzy skrajnymi kreskami w lepkościomierzu. Dla każdego przygotowanego roztworu wykonać trzy pomiary, a następnie obliczyć wartość średnią.

4. Narysować wykres zależności $t=f(\text{pH})$ i przedstawić go prowadzącemu.

OPRACOWANIE WYNIKÓW

1. Obliczyć pH przygotowanych roztworów buforowych.
2. Obliczyć lepkość roztworów żelatyny wg wzoru:

$$\eta = k \cdot (d_k - d_c) \cdot t$$

gdzie: k – stała kulki
d_k – gęstość kulki
t – czas opadania kulki

3. Narysować wykres zależności lepkości roztworów żelatyny od pH roztworu.
4. Z wykresu odczytać wartość pH odpowiadającą punktowi izoelektrycznemu żelatyny.
5. Wyniki pomiarów i obliczeń zamieścić w tabeli:

Nr roztworu	1	2	3	4	5
pH roztworu					
Czas opadania kulki [s]					
1.					
2.					
3.					
Wartość średnia:					
Gęstość roztworów żelatyny [g/cm ³]	1.003	1.006	1.010	1.016	1.018
Lepkość roztworów [cP]					

6. Porównać lepkość roztworów żelatyny z lepkością wody i podać przyczynę różnicy.
7. Opisać własności żelatyny i koloidu jaki ona tworzy.
8. Podać własności koloidów w punkcie izoelektrycznym.

ĆWICZENIE 7

POMIAR NAPIĘCIA POWIERZCHNIOWEGO WYBRANYCH CIECZY METODĄ STALAGMOMETRYCZNĄ. WYZNACZANIE PARACHORY I REFRACTORY.

WYMAGANIA:

1. Przyczyny występowania napięcia powierzchniowego cieczy.
2. Termodynamika fazy powierzchniowej.
3. Czynniki wpływające na napięcie powierzchniowe cieczy i roztworów.
4. Zależność napięcia powierzchniowego od temperatury - równanie Eötvösa.
5. Parachora i refrachora.
6. Metody pomiaru napięcia powierzchniowego cieczy.

LITERATURA:

1. Drapała T., Chemia fizyczna z zadaniami.
2. Pigoń K., Ruziewicz Z., Chemia fizyczna.
3. Sobczyk L., Kiswa A., Eksperymentalna chemia fizyczna.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie napięcia powierzchniowego wybranych cieczy wskazanych przez prowadzącego.

WYKONANIE POMIARÓW

1. Stalagmometr osuszyć acetonem.
2. Stalagmometr napełnić wodą destylowaną.
3. Zważyć puste naczynka. Podstawić naczynko pod stopkę stalagmometru i zebrać 50 kropli wody wypływających ze stalagmometru z szybkością ok. 1 kropli na 5 sekund. Pomiary wykonać trzykrotnie. Zważyć naczynka z wodą. *Do obliczeń brać średnią masę jednej kropli.*
3. Przepłukać stalagmometr acetonem i osuszyć.
4. Wykonać pomiar napięcia powierzchniowego dla badanych cieczy, postępując analogicznie jak w punkcie 2 i 3. Przed napełnieniem stalagmometru kolejną cieczą, każdorazowo osuszyć stalagmometr acetonem.

Należy uważać aby badana ciecz nie dostała się do gruszki.

OPRACOWANIE WYNIKÓW

1. Wyliczyć napięcie powierzchniowe badanych cieczy korzystając ze wzoru:

$$\sigma_b = \frac{m_b}{m_w} \cdot \sigma_w$$

w którym: σ_b - napięcie powierzchniowe badanej cieczy

σ_w - napięcie powierzchniowe wody ($73 \cdot 10^{-3}$ N/m)

m_b - masa jednej kropli badanej cieczy

m_w - masa jednej kropli wody

2. Parachory badanych cieczy obliczyć ze wzoru:

$$P = V_m \sigma^{1/4}$$

w którym: P - parachora

V_m - objętość molowa (m^3/mol)

σ - napięcie powierzchniowe badanej cieczy

3. Obliczyć refrachory badanych cieczy korzystając ze wzoru:

$$F = -P \log(n_D^{20} - 1)$$

w którym: F - refrachora

n_D^{20} - współczynnik załamania światła badanej cieczy

4. Obliczone wyniki zamieścić w tabeli:

Badana ciecz	Napięcie powierzchniowe (N/m)	Parachora $10^{-7}[\text{m}^3\text{kg}^{1/4}/\text{mol s}^{1/2}]$	Parachora wyliczona teoretycznie	Refrachora $10^{-7}[\text{m}^3\text{kg}^{1/4}/\text{mol s}^{1/2}]$	Refrachora wyliczona teoretycznie

5. Wyznaczone wartości napięcia powierzchniowego porównać z danymi

literaturowymi i ocenić przydatność metody stalagmometrycznej do pomiaru

napięcia powierzchniowego cieczy.

6. Zwrócić uwagę na przeliczenie jednostek.

TABELA 1. Parachory atomowe i parachory wiązań

P_{SI} - w $10^{-4} [\text{m}^3 \text{kg}^{1/4}/\text{kmol s}^{1/2}]$

Atom	P_{SI}	Atom	P_{SI}	Atom	P_{SI}	Wiązanie	P_{SI}
C	8.5	P	67.0	Se	111.1	podwójne	41.3
H	30.4	F	45.7	Si	44.5	potrójne	82.9
H w OH	20.1	Cl	96.5	As	89.1	pierścień 3-członowy	29.7
O	35.6	Br	120.9	Sb	117.3	4-członowy	20.6
N	22.2	J	161.8	Sn	102.9	5-członowy	15.1
S	85.7	B	29.2	Hg	122.2	6-członowy	10.8
						O ₂ w estrach i kwasach	106.7

TABELA 2. Wartości refrachor niektórych atomów, grup i wiązań.

Atom lub grupa	Refrachora $10^{-7} [\text{m}^3 \text{kg}^{1/4}/\text{mol s}^{1/2}]$	Wiązanie	Refrachora $10^{-7} [\text{m}^3 \text{kg}^{1/4}/\text{mol s}^{1/2}]$
CH ₂	22.93	podwójne	51.06
H przy CH ₂	33.94	potrójne	107.06
OH w alkoholach	19.73	pierścień 5-węglowy	30.51
CO w ketonach	14.02	pierścień 6-węglowy	23.21
CO w estrach	31.38		
COOH	45.54		

TABELA 3. Współczynniki załamania światła niektórych cieczy
w temp. 20 °C.

Ciecz	n_D^{20}
metanol	1.33057
n-propanol	1.38543
izopropanol	1.37757
Cykloheksanol	1.46477
Heksan	1.37499
Cykloheksan	1.42630
Benzen	1.5011
kwask mrówkowy	1.37137
kwask octowy	1.37182

ĆWICZENIE 8

WYZNACZANIE STAŁEJ DYSOCJACJI WSKAŹNIKA METODĄ SPEKTROFOTOMETRYCZNĄ

WYMAGANIA

- prawa Lamberta – Beera, interpretacja oraz rodzaje odchyień i przyczyny ich występowania
- podstawowe pojęcia w spektrofotometrii: absorbancja, ekstynkcja, transmitancja, przepuszczalność, współczynnik absorpcji
- zależność barwy substancji od promieniowania absorbowanego
- budowa i zasada działania spektrofotometru
- wskaźniki i teoria ich działania
- stała dysocjacji wskaźnika, punkt izobestyczny
- bufora i ich działanie, pojemność buforowa

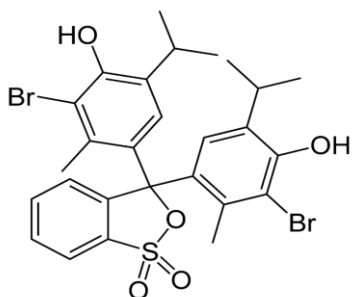
LITERATURA

1. Sobczyk L., Kiska A., Eksperymentalna chemia fizyczna, PWN, Warszawa 1982.
2. Kęcki Z., Podstawy spektroskopii molekularnej.
3. Lipiec T., Szmal Z.S., Chemia analityczna, PZWL, Warszawa 1980.
4. Pigoń K., Ruziewicz Z., Chemia fizyczna t. 1, PWN, Warszawa 2005.

CZĘŚĆ TEORETYCZNA

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie stałej dysocjacji błękitu bromotymolowego.

Błękit bromotymolowy (dibromotymolosulfoftaleina)



jest słabym kwasem dysocjującym w roztworze wodnym zgodnie z równaniem:



Równowaga tej reakcji zależy od pH środowiska: w silnie kwaśnym cofa się całkowicie, natomiast w zasadowym przeważa forma zdysocjowana. Obie postaci związku (HA i A⁻) różnią się zabarwieniem, możemy więc wykorzystać spektrofotometrię do wyznaczania stałej dysocjacji.



Żółty zielony niebieski

Termodynamiczną stałą trwałości określa równanie

$$K_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}^-} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}^-} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{f_{\pm}^2}{f_{\text{HA}} \cdot f_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2)$$

Gdy przyjmujemy stężenie wody za stałe powyższe równanie ma postać:

$$K_a = K_c \frac{f_{\pm}^2}{f_{\text{HA}} \cdot f_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3)$$

Dla małych stężeń można przyjąć z dobrym przybliżeniem, że $K_a \approx K_c$. Po zlogarytmowaniu wyrażenia określającego K_c i przyjęciu $\text{pH} = -\lg c_{\text{H}_3\text{O}^+}$ otrzymamy

$$\lg K_c = -\text{pH} + \lg \frac{c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} \quad (4)$$

pH roztworu możemy łatwo zmierzyć. Do wyznaczenia wartości ilorazu c_{A^-} do c_{HA} , wykorzystuje się pomiary spektrofotometryczne. Jeśli przy określonej długości fali absorbują obie formy, to z prawa addytywności absorpcji wynika:

$$E = (\epsilon_{\text{A}^-} \cdot c_{\text{A}^-} + \epsilon_{\text{HA}} \cdot c_{\text{HA}}) \cdot l \quad (5)$$

Uzyskana z pomiaru spektrofotometrycznego wartość ekstynkcji jest równa $E = \epsilon \cdot l \cdot c$, gdzie ϵ jest molowym współczynnikiem absorpcji mieszaniny obu substancji, natomiast c sumarycznym stężeniem ($c = c_{\text{A}^-} + c_{\text{HA}}$).

Podstawiając powyższe zależności do równania (5) i następnie (4) otrzymujemy:

$$\lg(K_c) = -\text{pH} + \lg \frac{\epsilon_{\text{HA}} - \epsilon}{\epsilon - \epsilon_{\text{A}^-}} \quad (6)$$

Wartości ϵ_{HA} i ϵ_{A^-} wyznacza się wykonując przy określonej długości fali pomiary ekstynkcji błękitu bromotymolowego w środowisku odpowiednio silnie kwaśnym i zasadowym.

Stałą dysocjacji można również wyznaczyć metodą graficzną. W tym celu należy policzyć wartość wyrażenia C_z/C_k korzystając z zależności $\frac{C_z}{C_k} = \frac{A - A_1}{A_7 - A}$, a następnie narysować wykres

zależności $\lg(C_z/C_k) = f(\text{pH})$. Otrzymany wykres przecina oś OX w punkcie odpowiadającym pK wskaźnika.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

WYKONANIE POMIARÓW

1. Przygotować siedem roztworów błękitu bromotymolowego o określonych wartościach pH. W tym celu 0.5 cm^3 wyjściowego roztworu błękitu bromotymolowego o stężeniu $6.41 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ rozcieńczyć się 4.5 cm^3 odpowiedniego roztworu buforowego.
2. Zmierzyć pH otrzymanych roztworów.
3. Na podstawie dołączonego wykresu widm absorpcji poszczególnych roztworów wybrać długość fali światła, przy której różnica absorpcji jest największa. Przy wybranej długości fali zmierzyć absorpcję przygotowanych roztworów przy użyciu Spekola.
4. Wyniki pomiarów umieścić w tabeli.

nr roztworu	pH roztworu	barwa roztworu	zmierzona absorpcja

OPRACOWANIE WYNIKÓW

1. Obliczyć molowe współczynniki absorpcji dla wszystkich roztworów przy długości fali, gdzie różnica absorpcji roztworów jest największa (**jednostki**).
2. Z dołączonego widma roztworów odczytać współrzędne punktu izobestycznego.
3. Obliczyć wartości stałej dysocjacji błękitu bromotymolowego z równania (6) korzystając z molowych współczynników absorpcji dla wybranej uprzednio długości fali. Wartość ϵ_{HA} i ϵ_{A^-} obliczyć z wartości absorpcji dla roztworów odpowiednio 1 i 7.
4. Na podstawie uzyskanych pięciu wartości stałej dysocjacji obliczyć wartość średnią oraz odchylenie standardowe.
5. Wyznaczyć stałą dysocjacji metodą graficzną opisaną w części teoretycznej.

nr roztworu	pH roztworu	A	ϵ	K	c_z/c_k	$\log c_z/c_k$

6. Porównać otrzymane wyniki z danymi literaturowymi.

Stała dysocjacji	
Metoda rachunkowa	
Metoda graficzna	
Wartość literaturowa	

